

24,438

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. April 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/026858 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07D 401/04**, 409/04, 417/04, 403/04, A01N 43/54

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008881

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. August 2003 (11.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 38 725.7 23. August 2002 (23.08.2002) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BAYER CROPSCIENCE AG [DE/DE]**; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **FISCHER, Rüdiger** [DE/DE]; Zu den Fussfällen 23, 50259 Pulheim (DE). **ALIG, Bernd** [DE/DE]; Im Rothsiefen 7, 53639 Königswinter (DE). **BRETSCHNEIDER, Thomas** [DE/DE]; Talstr. 29 b, 53797 Lohmar (DE). **MAURER, Fritz** [DE/DE]; Brahmstr. 36, 40789 Monheim (DE). **ERDELEN, Christoph** [DE/DE]; Unterbüscherhof 15, 42799 Leichlingen (DE). **KONZE, Jörg** [DE/DE]; Magazinstr. 61, 51147 Köln (DE). **LÖSEL, Peter** [GB/DE]; Lohrstr. 90a, 51371 Leverkusen (DE). **WATANABE, Yukiyoshi** [JP/JP]; Hanagaki 2-8-24, Oyama, Tochigi 323 (JP).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER CROPSCIENCE AG**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

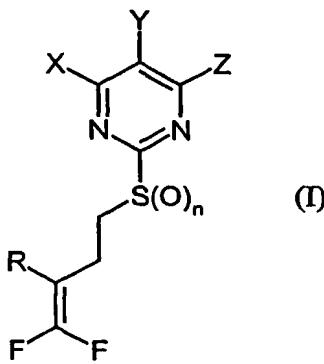
— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)*

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SUBSTITUTED HETEROCYCLYPYRIMIDINES

(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE HETEROCYCLYPYRIMIDINE

WO 2004/026858 A1



(57) Abstract: The invention relates to substituted heterocyclylpyrimidines of formula (I) wherein n represents 0, 1 or 2, R represents hydrogen or fluorine, and X, Y and Z have the designation cited in the description. The invention also relates to a method for producing said substituted heterocyclylpyrimidines, and to the use of the same as pesticides.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft substituierte Heterocyclylpyrimidine der Formel (I), worin n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht, R für Wasserstoff oder Fluor steht, und X, Y und Z die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.



- *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht*
- *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

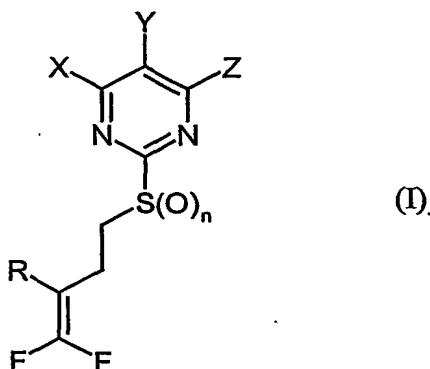
- 1 -

Substituierte Heterocyclypyrimidine

Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte Heterocyclypyrimidine, verschiedene Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

Es ist bereits bekannt, dass bestimmte substituierte Pyrimidine zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen geeignet sind (vgl. EP 0 506 270 A1 / US 5,246,938 A, WO 94/06777 A1 / US 5,684,011 A, WO 99/52 874 A1). Diese bekannten substituierten Pyrimidine haben jedoch aufgrund verschiedener Nachteile keine Bedeutung als Schädlingsbekämpfungsmittel erlangt.

Es wurden nun neue substituierte Heterocyclypyrimidine der Formel (I)



gefunden, in welcher

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

R für Wasserstoff oder Fluor steht,

X, Y und Z unabhängig voneinander

für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Hydroxy, Cyanato, Thiocyanato, Halogen,

für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfonyloxy, Alkylamino, Alkylaminocarbonyl, Alkoxycarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen,

für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl, Alkenyloxy, Alkenyloxycarbonyl, Alkinyl, Alkinyloxy oder Alkinyloxycarbonyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkenyl- oder Alkinylgruppen,

für Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkyl- oder Cycloalkenylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil,

für Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Pyridyl, Furyl oder Thienyl, welche jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert sind, oder

gemeinsam für eine Benzo-Gruppierung oder für Alkylen oder Alkenylen mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen stehen, wobei die Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Stickstoffatome oder 1 bis 2 (nicht direkt benachbarte) Sauerstoffatome unterbrochen sein kann und der dadurch gebildete Ring wiederum gegebenenfalls durch Halogen oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist,

- 3 -

und zumindest einer der Reste X, Y oder Z

für eine gesättigte oder ungesättigte, monocyclische oder bicyclische Heterocyclyl-Gruppierung mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen und mit bis zu 5 Stickstoffatomen und/oder einem Sauerstoff- oder Schwefelatom steht, welche gegebenenfalls zusätzlich eine oder zwei Oxo-Gruppierungen (C=O), eine Thioxo-Gruppierung (C=S), eine -SO-Gruppierung oder eine -SO₂-Gruppierung enthält, und welche gegebenenfalls bis zu 4 Substituenten aus der folgenden Aufzählung enthält:

Nitro; Amino; Cyano; Carboxy; Carbamoyl; Thiocarbamoyl; Hydroxy; Halogen; jeweils gegebenenfalls Cyano, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxy carbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfonyloxy, Alkylamino, Alkylaminocarbonyl, Alkoxy carbonyl amino, Alkylsulfonyl amino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen; jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl, Alkenyloxy, Alkenyloxycarbonyl, Alkinyl, Alkinyloxy oder Alkinyloxy carbonyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkenyl- oder Alkinylgruppen; Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkyl- oder Cycloalkenylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil; Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Phenylthio, Pyridyl, Furyl oder Thienyl, welche jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert sind.

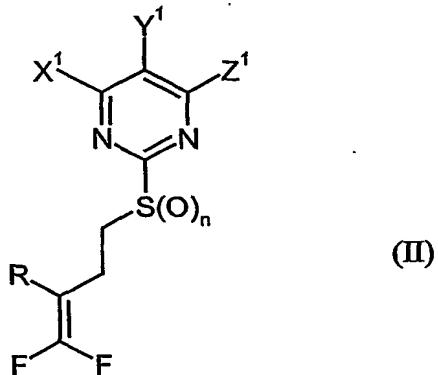
Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können gegebenenfalls in Abhängigkeit von der Art und Anzahl der Substituenten als geometrische und/oder optische Isomere bzw. Regioisomere oder entsprechende Isomerengemische in unterschied-

licher Zusammensetzung vorliegen. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomergemische werden erfindungsgemäß beansprucht. Ebenso können Verbindungen der Formel (I) gegebenenfalls in Abhängigkeit von der Art und Anzahl der Substituenten in verschiedenen tautomeren Formen vorliegen. Die Tautomere sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin alle möglichen N-Oxide, die durch Verbindungen der Formel (I) gebildet werden können sowie alle Salze von Verbindungen der Formel (I), z.B. mit Mineralsäuren wie der Salzsäure.

Weiter wurde gefunden, dass man die neuen substituierten Heterocyclypyrimidine der Formel (I) erhält, wenn man

(a) halogen-substituierte Pyrimidine der Formel (II),



in welcher

n und R die oben angegebenen Bedeutungen haben,

X¹, Y¹ und Z¹ die jeweils oben für die entsprechenden Reste X, Y und Z angegebenen Bedeutungen haben, jedoch in keinem Fall für eine Heterocyclyl-Gruppierung stehen,

und mindestens einer der Reste X¹, Y¹ oder Z¹ für Halogen steht,

mit Heterocyclen der Formel (IIIa), (IIIb) oder (IIIc)

H-X² (IIIa),

H-Y² (IIIb),

H-Z² (IIIc)

in welcher

X², Y² und Z² für eine gesättigte oder ungesättigte, monocyclische oder bicyclische Heterocyclyl-Gruppierung mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen und mit bis zu 5 Stickstoffatomen und/oder einem Sauerstoff- oder Schwefelatom steht, welche gegebenenfalls zusätzlich eine Oxo-Gruppierung (C=O), eine Thioxo-Gruppierung (C=S), eine -SO-Gruppierung oder eine -SO₂-Gruppierung enthält, und welche gegebenenfalls bis zu 4 Substituenten aus der folgenden Aufzählung enthält:

Nitro; Amino; Cyano; Carboxy; Carbamoyl; Thiocarbamoyl; Hydroxy; Halogen; jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxy carbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfonyloxy, Alkylamino, Alkylaminocarbonyl, Alkoxy carbonyl amino, Alkylsulfonyl amino, Dialkylamino, Dialkylamino carbonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen; jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl, Alkenyloxy, Alkenyloxycarbonyl, Alkinyl, Alkinyloxy oder Alkinyloxycarbonyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkenyl- oder Alkinylgruppen; Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkyl- oder Cycloalkenylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Phenylthio, Pyridyl, Furyl oder Thienyl, welche jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-

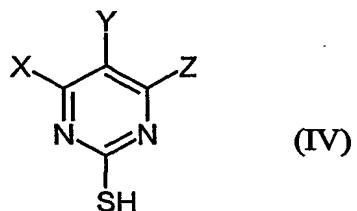
- 6 -

C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₂-Alkylendioxy oder C₁-C₂-Haloalkylendioxy substituiert sind,

gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel umsetzt,

oder wenn man

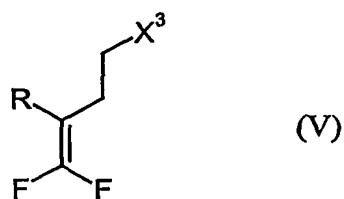
(b) Heterocyclypyrimidinthiole der Formel (IV),



in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Fluoralkenylhalogeniden der Formel (V),



in welcher

R die oben angegebenen Bedeutungen hat und

X³ für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel umsetzt,

und gegebenenfalls die gemäß Verfahren (a) oder (b) erhaltenen Verbindungen der Formel (I) auf übliche Weise in andere Verbindungen der Formel (I) gemäß der obigen Definition umwandelt.

Schließlich wurde gefunden, dass die neuen substituierten Heterocyclypyrimidine der Formel (I) sehr gute Wirksamkeit gegenüber tierischen Schädlingen, insbesondere gegen Insekten, Spinnentiere und Nematoden, ganz besonders gegen Nematoden aufweisen und sich sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen verwenden lassen.

In den Definitionen sind die Kohlenwasserstoffketten, wie Alkyl oder Alkenyl - auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie in Alkoxy - jeweils geradkettig oder verzweigt.

Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein; wobei bei Mehrfachsubstitution die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in den oben und nachstehend aufgeführten Formeln vorhandenen Reste sind im Folgenden angegeben.

n steht bevorzugt für die Zahlen 0 oder 2.

R steht bevorzugt für Wasserstoff.

R steht weiterhin bevorzugt für Fluor.

X, Y und Z stehen unabhängig voneinander bevorzugt

für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Hydroxy, Cyanato, Thiocyanato, Halogen,

für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfonyloxy, Alkylamino, Alkylaminocarbonyl, Alkoxy carbonyl amino, Alkylsulfonyl amino, Dialkylamino, Di-alkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Alkenyl, Alkenyloxy, Alkenyloxycarbonyl, Alkinyl, Alkinyloxy oder Alkinyloxycarbonyl mit jeweils 2 bis 5 Kohlenstoffatomen in den Alkenyl- oder Alkinylgruppen,

für Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkyl- oder Cycloalkenylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder

für Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Pyridyl, Furyl oder Thienyl, welche jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio (wobei jeweils Halogen bevorzugt für Fluor oder Chlor steht) oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert sind, oder

gemeinsam für eine Benzo-Gruppierung oder für Alkylen oder Alkenylen mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenstoffkette durch 1 bis 3

Stickstoffatome oder 1 bis 2 (nicht direkt benachbarte) Sauerstoffatome unterbrochen sein kann und der dadurch gebildete Ring wiederum gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen substituiert ist, und wobei

zumindest einer der Reste X, Y oder Z bevorzugt für eine gesättigte oder ungesättigte, monocyclische oder bicyclische Heterocyclyl-Gruppierung mit 4, 6, 9 oder 10 Kohlenstoffatomen und bis zu 4 Stickstoffatomen und/oder einem Sauerstoff- oder Schwefelatom steht, welche gegebenenfalls zusätzlich eine oder zwei Oxo-Gruppierungen (C=O), eine Thioxo-Gruppierung (C=S), eine -SO-Gruppierung oder eine -SO₂-Gruppierung enthält, und welche gegebenenfalls bis zu 3 Substituenten aus der folgenden Aufzählung enthält:

Nitro; Amino; Cyano; Carboxy; Carbamoyl; Thiocarbamoyl; Hydroxy; Halogen; jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfonyloxy, Alkylamino, Alkylaminocarbonyl, Alkoxy carbonylamino, Alkylsulfonylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen; jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl, Alkenyloxy, Alkenyloxycarbonyl, Alkinyl, Alkinyloxy oder Alkinyloxycarbonyl mit jeweils 2 bis 5 Kohlenstoffatomen in den Alkenyl- oder Alkinylgruppen; Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkyl- oder Cycloalkenylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Phenylthio, Pyridyl, Furyl oder Thienyl, welche jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio (wobei jeweils Halogen bevorzugt für Fluor oder Chlor steht), C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Methylendioxy oder Difluormethylendioxy substituiert sind.

- 10 -

n steht besonders bevorzugt für 0.

X, Y und Z stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt

für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Hydroxy, Cyanato, Thiocyanato, Fluor, Chlor, Brom,

für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, n- oder i-Propylsulfonyloxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, n- oder i-Propylaminocarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butylaminocarbonyl, Methoxycarbonylamino, Ethoxycarbonylamino, n- oder i-Propoxycarbonylamino, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonylamino, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, n- oder i-Propylsulfonylamino, n-, i-, s- oder t-Butylsulfonylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Di-n-propylamino, Di-i-propylamino, Dimethylamino-carbonyl, Diethylaminocarbonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylamino-sulfonyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propenyloxy, Butenyloxy, Propenyloxycarbonyl, Butenyloxycarbonyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Propinyloxy, Butinyloxy, Propinyloxycarbonyl oder Butinyloxycarbonyl,

für Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, oder

für Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Pyridyl, Furyl oder Thienyl, welche jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlor-difluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlordifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl substituiert sind, oder

gemeinsam für Trimethylen, Tetramethylen, Propen-1,3-diyl oder Butadien-1,4-diyl stehen, wobei die Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Stickstoffatome oder 1 bis 2 (nicht direkt benachbarte) Sauerstoffatome unterbrochen sein kann und der dadurch gebildete Ring wiederum gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiert ist, und wobei

zumindest einer der Reste X, Y oder Z besonders bevorzugt für eine gesättigte oder ungesättigte, monocyclische oder bicyclische Heterocyclyl-Gruppierung aus der Reihe Furyl, Benzofuryl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Benzothienyl, Pyrrolyl, Indazolyl, Tetrahydroindazolyl, Oxopyrrolyl, Pyrrolinyl, Pyrrolidinyl, 2,5-Dioxo-1-aza-cyclopentyl, Pyrazolyl, Pyrazolinyl, Oxopyrazolinyl, 2-Oxo-1,3-diazacyclopentyl, Imidazolyl, Triazolyl, Benztriazolyl, Oxotriazolinyl, Tetrazolyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Thiazolyl, Benzthiazolyl, Oxadiazolyl, Isoxazolyl, Thiadiazolyl, Pyridinyl, 1,4-Dihydro-4-oxo-pyridin-1-yl, Chinolinyl, Isochinolinyl, Piperidinyl, Oxopiperidinyl, Pyrazinyl, Pyrid-

azinyl, Pyrimidinyl, 2-Oxo-1,3-diazacyclohexyl, Morpholinyl steht, welche gegebenenfalls bis zu 3 Substituenten aus der folgenden Aufzählung enthält:

Nitro; Amino; Cyano; Carboxy; Carbamoyl; Thiocarbamoyl; Hydroxy; Fluor; Chlor; Brom; Iod; jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, n- oder i-Propylsulfonyloxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, n- oder i-Propylaminocarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butylaminocarbonyl, Methoxycarbonylamino, Ethoxycarbonylamino, n- oder i-Propoxycarbonylamino, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonylamino, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, n- oder i-Propylsulfonylamino, n-, i-, s- oder t-Butylsulfonylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Di-n-propylamino, Di-i-propylamino, Dimethylamino-carbonyl, Diethylaminocarbonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylamino-sulfonyl; jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propenyloxy, Butenyloxy, Propenyloxycarbonyl, Butenyloxycarbonyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Propinyloxy, Butinyloxy, Propinyloxycarbonyl oder Butinyloxycarbonyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Phenylthio, Pyridyl, Furyl oder Thienyl, welche jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlor-difluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-,

- 13 -

i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlordifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl, Methylendioxy oder Difluormethylendioxy substituiert sind.

X, Y und Z stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder für eine gesättigte oder ungesättigte, monocyclische oder bicyclische Heterocyclyl-Gruppierung aus der Reihe Thienyl, Benzothienyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Thiazolyl, Benzthiazolyl, Pyridinyl, Chinolinyl, Pyridazinyl oder Morpholinyl, welche gegebenenfalls bis zu 2, bevorzugt 1 Substituenten aus der folgenden Aufzählung enthält:

Nitro; Amino; Cyano; Carbamoyl; Thiocarbamoyl; Fluor; Chlor; Brom; Iod; jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl; jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Phenyl,

wobei Y vorzugsweise für Wasserstoff steht, und einer der beiden Reste X oder Z für einen der genannten Heterocyclen steht, während der verbleibende der beiden Reste X oder Z wiederum für Wasserstoff steht.

Eine ganz besonders bevorzugte Gruppe sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), in welcher

n, R, X, Y und Z die vorstehend als besonders bevorzugt angegebene Bedeutung haben, wobei Y vorzugsweise für Wasserstoff steht,

und wenigstens einer der Reste

X oder Z für eine gesättigte oder ungesättigte, monocyclische oder bicyclische Heterocycl-Gruppierung aus der Reihe Furyl, Benzofuryl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Benzothienyl, Pyrrolyl, Indazolyl, Tetrahydroindazolyl, Oxo-pyrrolyl, Pyrrolinyl, Pyrrolidinyl, 2,5-Dioxo-1-aza-cyclopentyl, Pyrazolyl, Pyrazolinyl, Oxopyrazolinyl, 2-Oxo-1,3-diazacyclopentyl, Imidazolyl, Triazolyl, Benztriazolyl, Oxotriazolinyl, Tetrazolyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Thiazolyl, Benzthiazolyl, Oxadiazolyl, Isoxazolyl, Thiadiazolyl, Pyridinyl, 1,4-Dihydro-4-oxo-pyridin-1-yl, Chinolinyl, Isochinolinyl, Piperidinyl, Oxo-piperidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, 2-Oxo-1,3-diazacyclohexyl, Morpholinyl steht, welche gegebenenfalls bis zu 3 Substituenten aus der folgenden Aufzählung enthält:

Nitro; Cyano; Carboxy; Carbamoyl; Thiocarbamoyl; Hydroxy; Fluor; Chlor; Brom; Iod; jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxy-carbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, n- oder i-Propylsulfonyloxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, n- oder i-Propylaminocarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butylaminocarbonyl, Methoxycarbonylamino, Ethoxycarbonylamino, n- oder i-Propoxycarbonylamino, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonylamino, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, n- oder i-Propylsulfonylamino, n-, i-, s- oder t-Butylsulfonylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Di-n-propylamino, Di-i-propylamino, Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylamino-

sulfonyl; jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propenyloxy, Butenyloxy, Propenyloxycarbonyl, Butenyloxycarbonyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Propinyloxy, Butinyloxy, Propinyloxycarbonyl oder Butinyloxycarbonyl; Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Phenylthio, Pyridyl, Furyl oder Thienyl, welche jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlor-difluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlordifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl, Methylendioxy oder Difluormethylendioxy substituiert sind,

und wobei der gegebenenfalls verbleibende Rest X oder Z bevorzugt für Wasserstoff steht.

Eine weitere ganz besonders bevorzugte Gruppe sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), in welcher

n, R, X und Z die vorstehend als besonders bevorzugt angegebenen Bedeutung haben, wobei X und Z vorzugsweise für Wasserstoff stehen, und

Y für eine gesättigte oder ungesättigte, monocyclische oder bicyclische Heterocycl-Gruppierung aus der Reihe Furyl, Benzofuryl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Benzothienyl, Pyrrolyl, Oxopyrrolyl, Pyrrolinyl, Pyrrolidinyl, Pyrazolyl, Pyrazolinyl, Oxopyrazolinyl, 2-Oxo-1,3-diazacyclopentyl, Triazolyl, Benztriazolyl, Oxotriazolyl, Tetrazolyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Thiazolyl,

Benzthiazolyl, Oxadiazolyl, Isoxazolyl, Thiadiazolyl, Pyridinyl, Chinoliny, Isochinoliny, Piperidinyl, Oxopiperidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, 2-Oxo-1,3-diazacyclohexyl, Morpholinyl steht, welche gegebenenfalls bis zu 3 Substituenten aus der folgenden Aufzählung enthält:

Nitro; Cyano; Carboxy; Carbamoyl; Thiocarbamoyl; Hydroxy; Fluor; Chlor; Brom; Iod; jeweils gegebenenfalls Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, n- oder i-Propylsulfonyloxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, n- oder i-Propylaminocarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butylaminocarbonyl, Methoxycarbonylamino, Ethoxycarbonylamino, n- oder i-Propoxycarbonylamino, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonylamino, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, n- oder i-Propylsulfonylamino, n-, i-, s- oder t-Butylsulfonylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Di-n-propylamino, Di-i-propylamino, Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl; jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propenyloxy, Butenyloxy, Propenyloxycarbonyl, Butenyloxycarbonyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Propinyloxy, Butinyloxy, Propinyloxycarbonyl oder Butinyloxycarbonyl; Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Phenylthio, Pyridyl, Furyl oder Thienyl, welche jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-

Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlor-difluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlordifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl substituiert sind.

Verbindungen der Formel (I), in welchen R jeweils für Wasserstoff oder Fluor steht, stehen gleichberechtigt nebeneinander. Beide Verbindungsgruppen sind unabhängig voneinander Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

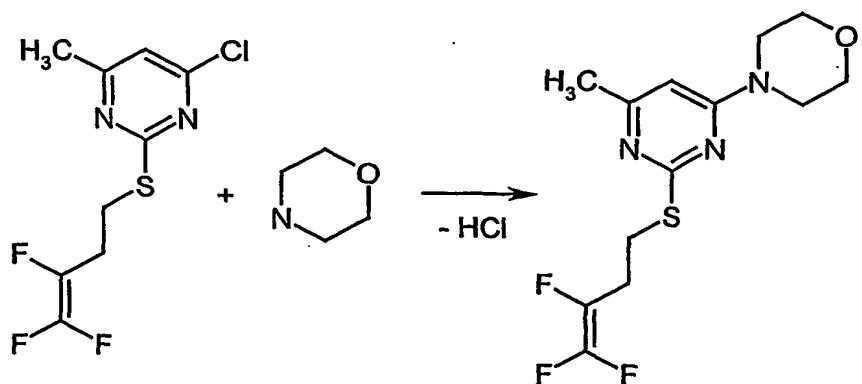
Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

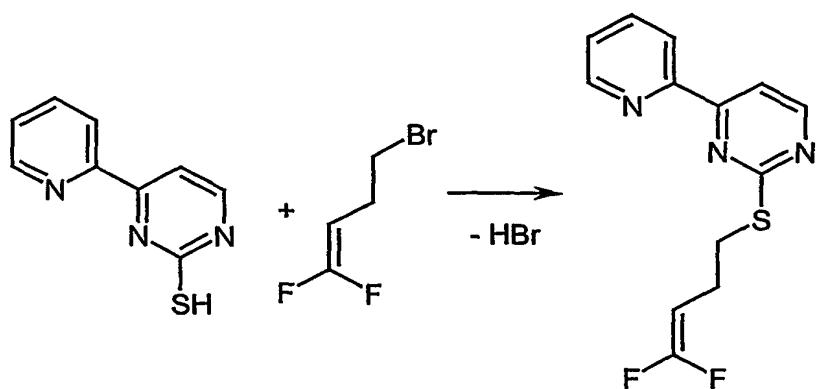
Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen können jedoch auch untereinander, also zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

Verwendet man beispielsweise 4-Chlor-6-methyl-2-[(3,4,4-trifluor-3-butenyl)thio]-pyrimidin und Morpholin als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

- 18 -



Verwendet man beispielsweise 4-(Pyridin-2-yl)-pyrimidin-2-thiol und 4-Brom-1,1-difluor-1-buten als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

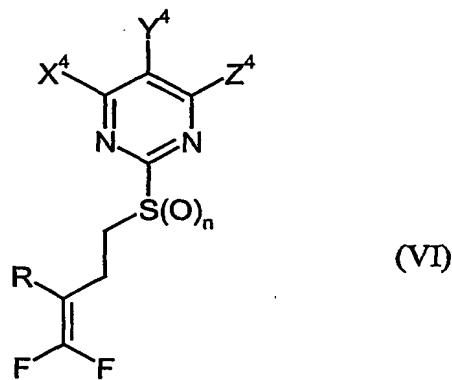


Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden halogen-substituierten Pyrimidine sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der Formel (II) haben n und R bevorzugt bzw. besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt für n und R angegeben worden sind. X¹ hat bevorzugt die oben für X als bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt angegebene Bedeutung; Y¹ hat bevorzugt die oben für Y als bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders

bevorzugt angegebene Bedeutung und Z^1 hat bevorzugt die oben für Z als bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt angegebene Bedeutung, wobei mindestens einer der Reste X^1 , Y^1 oder Z^1 für Halogen, vorzugsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere für Fluor, Chlor oder Brom steht und keiner dieser Reste für Heterocyclyl steht.

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (II) sind weitgehend bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. insbesondere EP 506 270 A1 sowie WO 94/06 777 A1 und die Herstellungsbeispiele).

So erhält man die halogen-substituierten Pyrimidine der Formel (II), wenn man entsprechende Hydroxypyrimidine der allgemeinen Formel (VI),



in welcher

n und R die oben angegebene Bedeutung haben,

X^4 , Y^4 und Z^4 die jeweils oben für die entsprechenden Reste X , Y und Z angegebenen Bedeutungen haben, jedoch in keinem Fall für eine Heterocyclyl-Gruppierung stehen,

und mindestens einer der Reste X^4 , Y^4 oder Z^4 für Hydroxy steht,

mit einem „Halogenierungsmittel“, d.h. einer zur Einführung von Halogen-Substituenten an Stelle von Hydroxy-Gruppen in Heterocyclen geeigneten Chemikalie, wie z.B. Phosphorylchlorid („Phosphoroxychlorid“), Thionylchlorid oder Phosgen, bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C umsetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die hierzu als Vorprodukte benötigten Hydroxypyrimidine der allgemeinen Formel (VI) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 506 270 A1 / US 5,246,938 A, WO 94/06777 A1 / US 5,684,011 A, Herstellungsbeispiele).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Heterocyclen sind durch die Formeln (IIIa), (IIIb) und (IIIc) allgemein definiert. In diesen Formeln haben X² bzw. Y² bzw. Z² bevorzugt diejenige Bedeutung, die oben für die Heterocycl-Gruppierung als bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt angegeben worden ist.

Die Heterocyclen der Formeln (IIIa), (IIIb) und (IIIc) sind bekannte organische Chemikalien.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Heterocyclypyrimidinthiole sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In der Formel (IV) haben X, Y und Z bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt für X, Y und Z angegeben worden sind.

Die Ausgangsstoffe der Formel (IV) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. Dokl. Bolg. Akad. Nauk 24 (1971), 247-250 – zitiert in Chem. Abstracts 75:5841; Aust. J. Chem. 33 (1980), 2291-2298;

Organic Preparations and Procedures International 29 (1997), 285-292; WO 98/27092; Tetrahedron Lett. 40 (1999), 4779-4782).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Fluoralkenylhalogenide sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In der Formel (V) hat R bevorzugt diejenige Bedeutung, die oben für R als bevorzugt bzw. als besonders bevorzugt angegeben worden ist; X³ steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere für Chlor oder Brom.

Die Ausgangsstoffe der Formel (V) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 334 796 A1, EP 660 827 A1, EP 712 395 A1, EP 749 433 A1, EP 850 211 A1).

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden vorzugsweise unter Verwendung eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als Reaktionshilfsmittel für die erfindungsgemäßen Verfahren kommen im Allgemeinen die üblichen anorganischen oder organischen Basen oder Säureakzeptoren in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetall- -acetate, -amide, -carbonate, -hydrogencarbonate, -hydride, -hydroxide oder -alkanolate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Calciumacetat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calciumamid, Natrium-, Kalium-, Cäsium- oder Calciumcarbonat, Natrium-, Kalium- oder Calciumhydrogencarbonat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calciumhydrid, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid, Natrium- oder Kalium- -methanolat, -ethanolat, -n- oder -i-propanolat, -n-, -i-, -s- oder -t-butanolat; weiterhin auch basische organische Stickstoffverbindungen, wie beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Ethyl-diisopropylamin, N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethyl-dicyclohexylamin, N,N-Dimethyl-anilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl- und 3,5-Dimethyl-pyridin, 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 4-Dimethylamino-pyridin, N-

Methyl-piperidin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]-octan (DABCO), 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-non-5-en (DBN), oder 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]-undec-7-en (DBU).

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden vorzugsweise unter Verwendung eines oder mehrerer Verdünnungsmittel durchgeführt. Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) kommen vor allem inerte organische Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutylketon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-formanilid, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 120°C.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) werden im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, die erfindungsgemäßen Verfahren unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - durchzuführen.

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) werden die Ausgangsstoffe im Allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der Komponenten in einem größeren Überschuss zu verwenden. Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt und das Reaktionsgemisch wird im Allgemeinen mehrere Stunden bei der erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung wird nach üblichen Methoden durchgeführt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütotoxicität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp..

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigerella immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus* spp., *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea madera*e, *Blattella germanica*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*, *Trichodectes spp.*, *Damalinia spp.*

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella accidentalis*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spp.*, *Euscelis bilobatus*, *Nephrotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus spp.*, *Psylla spp.*

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria spp.*, *Bucculatrix thurberiella*, *Phylloconistis citrella*, *Agrotis spp.*, *Euxoa spp.*, *Feltia spp.*, *Earias insulana*, *Heliothis spp.*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera spp.*, *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris spp.*, *Chilo spp.*, *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*, *Cnaphalocerus spp.*, *Oulema oryzae*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica spp.*, *Psylliodes chrysoccephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria spp.*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Antho-*

nomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.

Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp.

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zeichnen sich insbesondere durch hervorragende Wirkung gegen Blattläuse, Käfer, Schmetterlingraupen, Spinnmilben und pflanzenschädigende Nematoden aus.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch als Herbizide und Mikrobizide, beispielsweise als Fungizide, Antimykotika und Bakterizide verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder Schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylenechlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethyleketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talcum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabak-

stengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

Fungizide:

2-Phenylphenol; 8-Hydroxyquinoline sulfate; Acibenzolar-S-methyl; Aldimorph; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potassium; Andoprim; Anilazine; Azaconazole; Azoxystrobin; Benalaxyl; Benodanil; Benomyl; Benthiavalicarb-isopropyl; Benzamacril; Benzamacril-isobutyl; Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bitertanol; Blasticidin-S; Bromuconazole; Bupirimate; Buthiobate; Butylamine; Calcium polysulfide; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin; Carpropamid; Carvone; Chinomethionat; Chlobenthiazole; Chlorfenazole; Chloroneb; Chlorothalonil; Chlozolinate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil; Cyproconazole; Cyprodinil; Cyprofuram; Dagger G; Debacarb; Dichlofluanid; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet; Diclomezine; Dicloran; Diethofencarb; Difenoconazole; Diflumetorim; Dimethirimol; Dimethomorph; Dimoxystrobin; Diniconazole; Diniconazole-M; Dinocap; Diphenylamine; Dipyrithione; Ditalimfos; Dithianon; Dodine; Drazoxolon; Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole; Famoxadone; Fenamidone; Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram; Fenhexamid; Fenitropan; Fenoxanil; Fenpiclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam; Fluazinam; Flubenzimine; Fludioxonil; Flumetover; Flumorph; Fluoromide; Fluoxastrobin; Fluquinconazole; Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil; Flutriafol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium; Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr; Furcarbanil; Furmecyclox; Guazatine; Hexachlorobenzene; Hexaconazole; Hymexazol; Imazalil; Imibenconazole; Iminoctadine triacetate; Iminoctadine tris(albesil; Iodocarb; Ipconazole; Iprobenfos; Iprodione; Iprovalicarb; Irumamycin; Isoprothiolane; Isovaledione; Kasugamycin; Kresoxim-methyl; Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipyrim; Mepronil; Metalaxyl; Metalaxyl-M; Metconazole; Methasulfocarb; Methfuroxam; Metiram; Metominostrobin; Metsulfovax; Mildiomycin; Myclobutanil; Myclozolin; Natamycin; Nicobifen; Nitrothal-isopropyl; Noviflumuron; Nuarimol; Ofurace; Orysastrobin; Oxadixyl; Oxolinic acid; Oxoconazole; Oxycarboxin; Oxyfenthiin; Paclobutrazol; Pefurazoate; Penconazole; Pencycuron; Phosdiphen; Phthalide; Picoxystrobin; Piperalin; Polyoxins; Polyoxorim; Probenazole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb; Propanosine-sodium; Propiconazole; Propineb; Proquinazid; Prothioconazole; Pyraclostrobin; Pyrazophos; Pyrifenoxy; Pyrimethanil; Pyroquilon; Pyroxyfur; Pyrrolnitrine;

- 30 -

Quinconazole; Quinoxyfen; Quintozene; Simeconazole; Spiroxamine; Sulfur; Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnazene; Tetcyclacis; Tetraconazole; Thiabendazole; Thicyofen; Thifluzamide; Thiophanate-methyl; Thiram; Tioxymid; Tolclofos-methyl; Tolyfluanid; Triadimefon; Triadimenol; Triazbutil; Triazoxide; Tricyclamide; Tricyclazole; Tridemorph; Trifloxystrobin; Triflumizole; Triforine; Triticonazole; Uniconazole; Validamycin A; Vinclozolin; Zineb; Ziram; Zoxamide; (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-Chlorophenyl)-2-propynyl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl-2-[(methylsulfonyl)amino]-butanamide; 1-(1-Naphthalenyl)-1H-pyrrole-2,5-dione; 2,3,5,6-Tetrachloro-4-(methylsulfonyl)-pyridine; 2-Amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolecarboxamide; 2-Chloro-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamide; 3,4,5-Trichloro-2,6-pyridinedicarbonitrile; Actinovate; cis-1-(4-Chlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazole-1-yl)-cycloheptanol; Methyl 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazole-5-carboxylate; Monopotassium carbonate; N-(6-Methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropanecarboxamide; N-butyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1-oxaspiro[4.5]decan-3-amine; Sodium tetrathiocarbonate;

sowie Kupfersalze und -zubereitungen, wie Bordeaux mixture; Copper hydroxide; Copper naphthenate; Copper oxychloride; Copper sulfate; Cufraneb; Cuprous oxide; Mancopper; Oxine-copper.

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, ABG-9008, Acephate, Acequinocyl, Acetamiprid, Acetoprole, Acrithrin, AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allethrin, Allethrin 1R-isomers, Alpha-Cypermethrin (Alphamethrin), Amidoflumet, Aminocarb, Amitraz, Avermectin, AZ-60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos-methyl, Azinphos-ethyl, Azocyclotin,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Bacillus thuringiensis strain EG-2348, Bacillus thuringiensis strain GC-91, Bacillus thuringiensis strain NCTC-11821, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Beta-Cyfluthrin, Beta-Cypermethrin, Bifenazate, Bifenthrin, Binapacryl, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Bistrifluron, BPMC, Brofenprox, Bromophos-ethyl, Bromopropylate, Bromfenvinfos (-methyl), BTG-504, BTG-505, Bufencarb, Buprofezin, Butathiosfos, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Camphechlor, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA-50439, Chinomethionat, Chlordane, Chlordimeform, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Chlorproxyfen, Chlorpyrifos-methyl, Chlorpyrifos (-ethyl), Chlovaporthrin, Chromafenozone, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clopythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidin, Clothiazoben, Codlemone, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Cyclopene, Cycloprothrin, Cydia pomonella, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyphenothonin (1R-trans-isomer), Cyromazine,

DDT, Deltamethrin, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthiuron, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicofol, Dicrotophos, Dicyclanil, Diflubenzuron, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dinobuton, Dinocap, Dinotefuran, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn, DOWCO-439,

Eflusilanate, Emamectin, Emamectin-benzoate, Empenthrin (1R-isomer), Endosulfan, Entomophthora spp., EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethiprole, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimesfos,

Famphur, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxy carb, Fenpropothrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fensulfothion, Fenthion, Fentrifanil, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flubenzimine, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenerim, Flufenoxuron, Flufenprox, Flumethrin, Flupyrazofos, Flutenzin (Flufenzine), Fluvalinate, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox (Fluproxyfen), Furathiocarb,

Gamma-HCH, Gossyplure, Grandlure, Granuloseviren,

Halfenprox, Halofenozide, HCH, HCN-801, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethynone, Hydroprene,

ika-2002, Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxacarb, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin,

Japonilure,

Kadethrin, Kernpolyederviren, Kinoprene,

Lambda-Cyhalothrin, Lindane, Lufenuron,

Malathion, Mecarbam, Mesulfenfos, Metaldehyd, Metam-sodium, Methacrifos, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoprene, Methoxychlor, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, MKI-245, MON-45700, Monocrotophos, Moxidectin, MTI-800,

Naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, Niclosamide, Nicotine, Nitencyram, Nithiazine, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, Novaluron, Noviflumuron,

- 33 -

OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, Omethoate, Oxamyl, Oxydemeton-methyl,

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion-methyl, Parathion (-ethyl), Permethrin (cis-, trans-), Petroleum, PH-6045, Phenothrin (1R-trans isomer), Phenthroate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phoshamidon, Phosphocarb, Phoxim, Piperonyl butoxide, Pirimicarb, Pirimiphos-methyl, Pirimiphos-ethyl, Prallethrin, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propargite, Propetamphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoate, Protrifentebute, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyridaphenthion, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

Quinalphos,

Resmethrin, RH-5849, Ribavirin, RU-12457, RU-15525,

S-421, S-1833, Salithion, Sebufos, SI-0009, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen, Sulfluramid, Sulfotep, Sulprofos, SZI-121,

Tau-Fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimfos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon, Tetramethrin, Tetramethrin (1R-isomer), Tetrasul, Theta-Cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thiometon, Thiosultap-sodium, Thuringiensin, Tolfenpyrad, Tralomethrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Vaniliprole, Verbutin, Verticillium lecanii,

WL-108477, WL-40027,

YI-5201, YI-5301, YI-5302,

- 34 -

XMC, Xylylcarb,

ZA-3274, Zeta-Cypermethrin, Zolaprofos, ZXI-8901,

die Verbindung 3-Methyl-phenyl-propylcarbamat (Tsumacide Z),

die Verbindung 3-(5-Chlor-3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluorethyl)-8-azabicyclo[3.2.1]-octan-3-carbonitril (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3) und das entsprechende 3-endo-Isomere (CAS-Reg.-Nr. 185984-60-5) (vgl. WO-96/37494, WO-98/25923),

sowie Präparate, welche insektizid wirksame Pflanzenextrakte, Nematoden, Pilze oder Viren enthalten.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepassten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Bio- und Genotypen sein.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernterträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit

der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber

bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel I bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Phtirus* spp., *Solenopotes* spp.

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp., *Felicola* spp.

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp., *Melophagus* spp.

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp.

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Supella* spp.

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemophysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Raillietia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp., *Varroa* spp.

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Ornithocheyletia* spp., *Myobia* spp., *Psorergates* spp., *Demodex* spp., *Trombicula* spp., *Listrophorus* spp., *Acarus* spp., *Tyrophagus* spp., *Caloglyphus* spp., *Hypodectes* spp., *Pterolichus* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Otodectes* spp., *Sarcoptes* spp., *Notoedres* spp., *Knemidocoptes* spp., *Cytodites* spp., *Laminoziopites* spp.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) verminder werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige

Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie *Hylotrupes bajulus*, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobiun pertinax*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*, *Minthes rugicollis*, *Xyleborus spec.* *Tryptodendron spec.* *Apate monachus*, *Bostrychus capucins*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon spec.* *Dinoderus minutus*.

Hautflügler wie *Sirex juvencus*, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas tagnus*, *Urocerus augur*.

Termiten wie *Kalotermes flavicollis*, *Cryptotermes brevis*, *Heterotermes indicola*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes lucifugus*, *Mastotermes darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptotermes formosanus*.

Borstenschwänze wie *Lepisma saccharina*.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindelöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vor-

- 43 -

zugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dergleichen zur Anwendung.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung

- 44 -

Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyriphos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiaclorpid, Methoxyphenoxid und Triflumuron,

sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolyfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylicarbamat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octyl-isothiazolin-3-on, sein.

Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflusskrebse) zusammengefasst werden, besondere Bedeutung zu.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis-(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-*n*-butylzinnlaurat, Tri-*n*-butylzinnchlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnchlorid, Tri-*n*-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-*n*-butylzinnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zink-dimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zink-oxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

Algizide wie 2-*tert*.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

Fungizide wie Benzo[*b*]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamid, Tolylfuanid und Azole wie Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

Molluskizide wie Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;

oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie 4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyldistannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlor-phenylmaleinimid.

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Be standteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* (1985), 37, 730-732 und Williams, *Anti fouling Marine Coatings*, Noyes, Park Ridge, (1973) beschrieben.

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittel system, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wässrigen System, Vinylchlorid/Vinyl acetat-Copolymersysteme in Form wässriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte

Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

Die Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam.

Zu diesen Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. *Buthus occitanus*.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagooides pteronissimus*, *Dermatophagooides farinae*.

Aus der Ordnung der Araneae z.B. *Aviculariidae*, *Araneidae*.

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*.

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus* spp.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus* spp.

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. *Ctenolepisma* spp., *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora* spp., *Parcoblatta* spp., *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Supella longipalpa*.

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. *Acheta domesticus*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Kalotermes* spp., *Reticulitermes* spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. *Lepinatus* spp., *Liposcelis* spp.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Dermestes* spp., *Latheticus oryzae*, *Necrobia* spp., *Ptinus* spp., *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Chrysozona pluvialis*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila* spp., *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus* spp., *Sarcophaga carnaria*, *Simulium* spp., *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*.

- 50 -

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*.

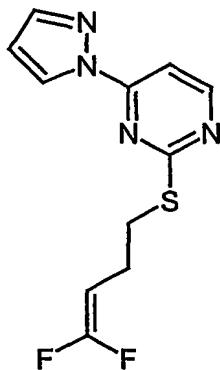
Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula spp.*, *Tetramorium caespitum*.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Phthirus pubis*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*.

Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.

Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäckchen und Motten-gelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

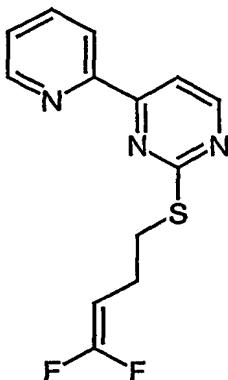
Herstellungsbeispiele:Beispiel 1

(Verfahren (a))

3,0 g (12,7 mmol) 4-Chlor-2-[(4,4-difluor-3-butenyl)-sulfanyl]-pyrimidin werden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) mit 9,1 g (27,9 mmol) Cäsiumcarbonat und 0,86 g (12,7 mmol) Pyrazol in 60 ml Acetonitril gegeben und diese Mischung wird 30 Minuten bei Rückfluss gerührt. Der Ansatz wird abgekühlt, abgesaugt, der Rückstand mit Acetonitril gewaschen und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel weiter gereinigt.

Man erhält 2,55 g (75 % der Theorie) 2-[(4,4-Difluor-3-butenyl)-sulfanyl]-4-(pyrazol-1-yl)-pyrimidin als gelbes Öl.

logP (pH 2.3): 3,3

Beispiel 2

(Verfahren (b))

5,68 g (30 mmol) 4-(2-Pyridinyl)-2-pyrimidinthiol und 16,58 g (120 mmol) Kaliumcarbonat werden in 100 ml Acetonitril vorgelegt, 5,13 g (30 mmol) 4-Brom-1,1-difluor-but-1-en dazu gegeben und die Reaktionsmischung 16 Stunden bei 60°C gerührt. Anschließend wird unter verminderter Druck eingeengt, der Rückstand zwischen Wasser und Dichlormethan verteilt, die wässrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel unter verminderter Druck sorgfältig abdestilliert.

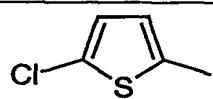
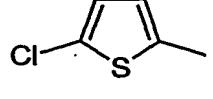
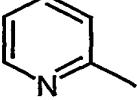
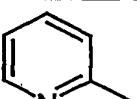
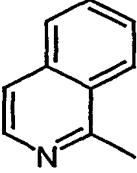
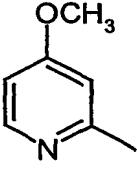
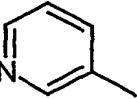
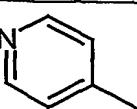
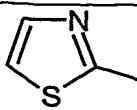
Man erhält 7,6 g (88 % der Theorie) 2-[(4,4-Difluor-3-butenyl)-sulfanyl]-4-(2-pyridinyl)-pyrimidin als Öl

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 2.50$ (m, 2H), 3.28 (t, 2H), 4.45 (m, 1H), 7.50 (m, 1H), 7.95 (m, 1H), 8.05 (m, 1H), 8.45 (m, 1H), 8.70 (m, 2H) ppm.

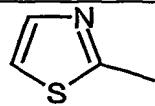
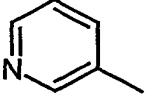
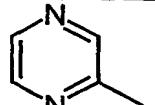
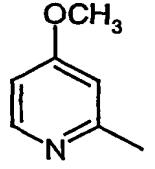
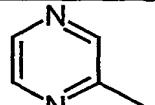
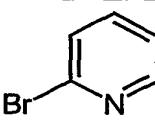
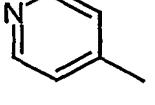
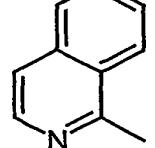
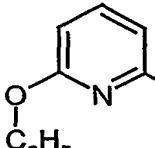
$\log P$ (pH 2,3) = 3,33

Analog zu den Beispielen 1 und 2 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.

Tabelle 1: Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

Bsp.-Nr.	n	R	X	Y	Z	Physikal. Daten
3	0	H		H	H	logP = 4,73 a)
4	0	F		H	H	logP = 4,70 a)
5	1	H		H	H	logP = 1,47 a)
6	2	H		H	H	logP = 2,08 a)
7	0	H		H	H	logP = 3,67 a)
8	0	H		H	H	logP = 2,41 a)
9	0	H		H	H	logP = 1,96 a)
10	0	H		H	H	logP = 1,72 a)
11	0	H		H	H	logP = 3,33 a)

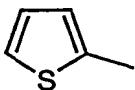
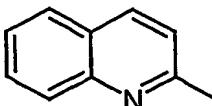
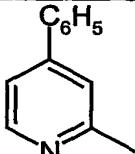
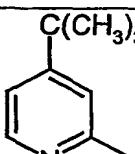
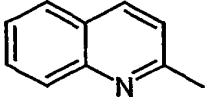
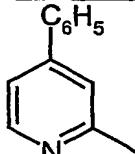
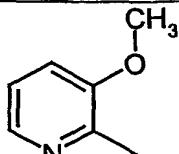
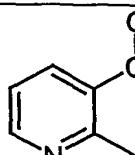
- 54 -

Bsp.-Nr.	n	R	X	Y	Z	Physikal. Daten
12	0	F		H	H	logP = 1,56 a)
13	0	F		H	H	logP = 2,05 a)
14	0	H		H	H	logP = 2,91 a)
15	0	F		H	H	logP = 2,54 a)
16	0	F		H	H	logP = 2,92 a)
17	0	H		H	H	logP = 4,51 a)
18	0	F		H	H	logP = 1,77 a)
19	0	F		H	H	logP = 3,69 a)
20	0	H		H	H	logP = 4,91 a)

- 55 -

Bsp.-Nr.	n	R	X	Y	Z	Physikal. Daten
21	0	F		H	H	¹ H-NMR (DMSO-D ₆ , δ) 11,68 ppm (NH)
22	0	F		H	H	logP = 3,27 ^{a)}
23	0	F		H	H	¹ H-NMR (DMSO-D ₆ , δ) 3,68 ppm (N-CH ₃)
24	0	H		H	H	logP = 4,13 ^{a)}
25	0	H		H	H	logP = 2,62 ^{a)}
26	0	H		H	H	logP = 2,70 ^{a)}
27	0	H		H	H	logP = 3,83 ^{a)}
28	0	F		H	H	logP = 3,84 ^{a)}
29	1	F		H	H	

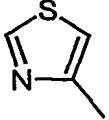
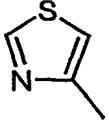
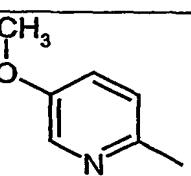
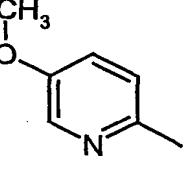
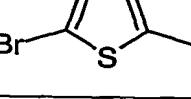
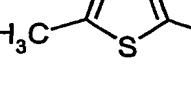
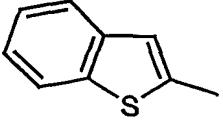
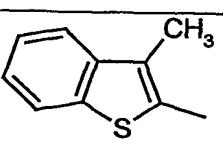
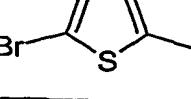
- 56 -

Bsp.-Nr.	n	R	X	Y	Z	Physikal. Daten
30	2	F		H	H	
31	0	H		H	H	logP = 4,81 a)
32	0	H		H	H	logP = 4,77 a)
33	0	H		H	H	logP = 4,80 a)
34	0	F		H	H	logP = 4,81 a)
35	0	F		H	H	logP = 4,76 a)
36	0	F		H	H	logP = 2,25 a)
37	0	H		H	H	logP = 2,14 a)

- 57 -

Bsp.-Nr.	n	R	X	Y	Z	Physikal. Daten
38	0	F		H	H	$\log P = 4,81$ ^{a)}
39	0	H		H	H	$\log P = 2,55$ ^{a)}
40	0	H		H	H	$\log P = 3,97$ ^{a)}
41	0	F		H	H	¹ H-NMR (DMSO-D ₆ , δ) 2,65 ppm (m, 2H)
42	0	H		H	H	$\log P = 3,98$ ^{a)}
43	0	H		H	H	$\log P = 3,32$ ^{a)}
44	0	F		H	H	$\log P = 3,35$ ^{a)}
45	0	H		H	H	$\log P = 5,57$ ^{a)}
46	0	F		H	H	$\log P = 5,49$ ^{a)}

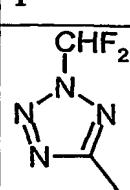
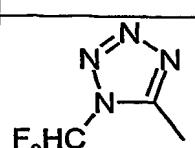
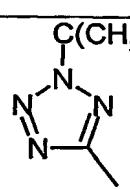
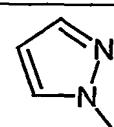
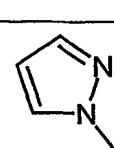
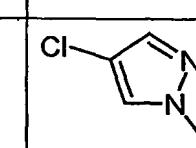
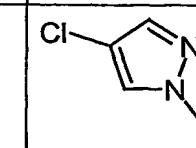
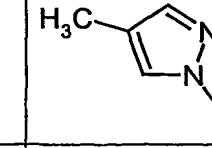
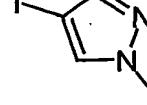
- 58 -

Bsp.-Nr.	n	R	X	Y	Z	Physikal. Daten
47	0	F		H	H	logP = 3,18 a)
48	0	H		H	H	logP = 3,14 a)
49	0	F		H	H	logP = 2,17 a)
50	0	H		H	H	logP = 2,12 a)
51	0	H		H	H	logP = 4,77 a)
52	0	H		H	H	logP = 4,30 a)
53	0	H		H	H	logP = 4,87 a)
54	0	H		H	H	logP = 5,25 a)
55	0	F		H	H	logP = 4,73 a)

- 59 -

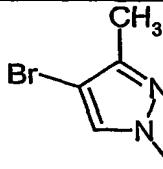
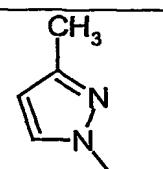
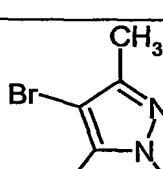
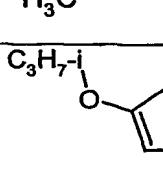
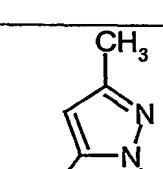
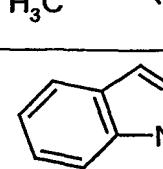
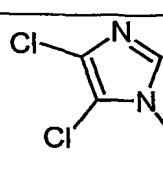
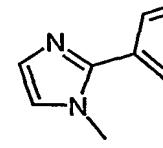
Bsp.-Nr.	n	R	X	Y	Z	Physikal. Daten
56	0	F		H	H	logP = 4,31 ^{a)}
57	0	F		H	H	logP = 4,85 ^{a)}
58	0	F		H	H	logP = 5,20 ^{a)}
59	0	H		H	H	logP = 3,80 ^{a)}
60	0	F		H	H	logP = 3,82 ^{a)}
61	0	H		H	H	logP = 4,79 ^{a)}
62	0	F		H	H	logP = 4,79 ^{a)}
63	0	H		H	H	logP = 5,65 ^{a)}
64	0	F		H	H	logP = 5,55 ^{a)}

- 60 -

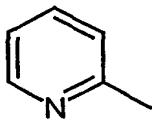
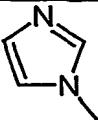
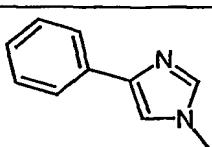
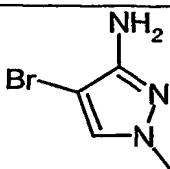
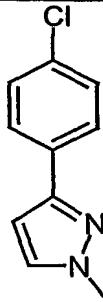
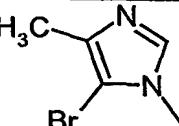
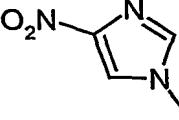
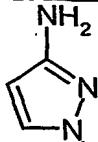
Bsp.-Nr.	n	R	X	Y	Z	Physikal. Daten
65	0	F	H		H	
66	0	F	H		H	
67	0	F	H		H	logP = 4,22 a)
68	2	H		H	H	logP = 2,01 a)
69	1	H		H	H	logP = 1,55 a)
70	2	H		H	H	logP = 2,60 a)
71	1	H		H	H	logP = 2,09 a)
72	0	H		H	H	
73	0	H		H	H	logP = 4,34 a)

- 61 -

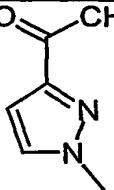
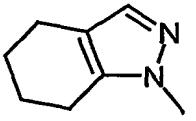
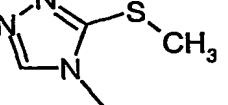
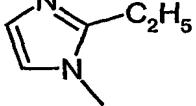
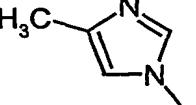
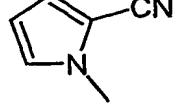
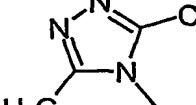
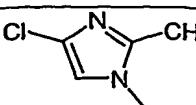
Bsp.-Nr.	n	R	X	Y	Z	Physikal. Daten
74	0	H		H	H	logP = 4,24 ^{a)}
75	0	H		H	H	logP = 3,47 ^{a)}
76	0	H		H	H	logP = 3,48 ^{a)}
77	0	H		H	H	logP = 3,22 ^{a)}
78	0	H		H	H	
79	0	H		H	H	
80	0	H		H	H	logP = 4,00 ^{a)}
81	0	H		H	H	logP = 1,98 ^{a)}

Bsp.-Nr.	n	R	X	Y	Z	Physikal. Daten
82	0	H		H	H	logP = 4,76 ^{a)}
83	0	H		H	H	logP = 3,64 ^{a)}
84	0	H		H	H	logP = 5,25 ^{a)}
85	0	H		H	H	logP = 4,26 ^{a)}
86	0	H		H	H	logP = 3,95 ^{a)}
87	0	H		H	H	logP = 4,26 ^{a)}
88	0	H		H	H	logP = 3,57 ^{a)}
89	0	H		H	H	logP = 1,99 ^{a)}

- 63 -

Bsp.-Nr.	n	R	X	Y	Z	Physikal. Daten
90	0	H		H	H	logP = 3,14 a)
91	0	H		H	H	logP = 1,46 a)
92	0	H		H	H	logP = 3,45 a)
93	0	H		H	H	logP = 3,15 a)
94	0	H		H	H	logP = 5,69 a)
95	0	H		H	H	logP = 3,21 a)
96	0	H		H	H	logP = 2,63 a)
97	0	H		H	H	logP = 2,31 a)

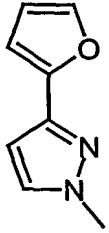
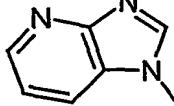
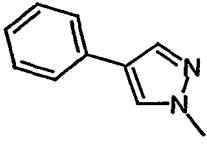
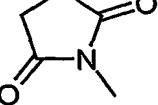
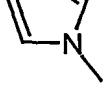
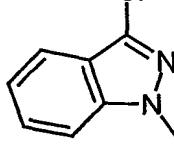
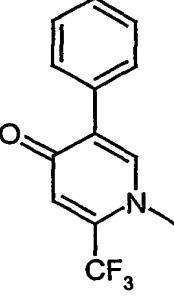
- 64 -

Bsp.-Nr.	n	R	X	Y	Z	Physikal. Daten
98	0	H		H	H	logP = 3,47 a)
99	0	H		H	H	logP = 4,64 a)
100	0	H		H	H	logP = 3,39 a)
101	0	H		H	H	logP = 1,45 a)
102	0	H		H	H	logP = 1,48 a)
103	0	H		H	H	logP = 5,13 a)
104	0	H		H	H	logP = 3,23 a)
105	0	H		H	H	logP = 3,49 a)
106	0	H		H	H	logP = 2,99 a)

- 65 -

Bsp.-Nr.	n	R	X	Y	Z	Physikal. Daten
107	0	H		H	H	logP = 1,30 ^{a)}
108	0	H		H	H	logP = 3,59 ^{a)}
109	0	H		H	H	logP = 3,31 ^{a)}
110	0	H		H	H	logP = 2,95 ^{a)}
111	0	H		H	H	logP = 3,09 ^{a)}
112	0	H		H	H	logP = 2,44 ^{a)}
113	0	H		H	H	logP = 3,34 ^{a)}
114	0	H		H	H	logP = 4,41 ^{a)}
115	0	H		H	H	logP = 4,60 ^{a)}

- 66 -

Bsp.-Nr.	n	R	X	Y	Z	Physikal. Daten
116	0	H		H	H	$\log P = 4,22$ a)
117	0	H		H	H	$\log P = 2,22$ a)
118	0	H		H	H	$\log P = 4,71$ a)
119	0	H		H	H	$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- D_6 , δ): 8,80-8,81 ppm
120	0	H		H	H	$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- D_6 , δ): 3,21 ppm
121	0	H		H	H	$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- D_6 , δ): 3,33 ppm
122	0	H		H	H	$\log P = 4,49$ a)

Bsp.-Nr.	n	R	X	Y	Z	Physikal. Daten
123	0	H		H	H	$\log P = 5,21^a)$
124	0	F		H	H	$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- D_6 , δ): 8,65-8,76 ppm
125	0	H		H	H	$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- D_6 , δ): 4,58-4,67 ppm
126	0	H		H	H	$\log P = 5,20^a)$

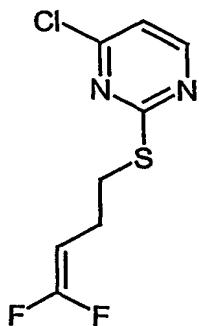
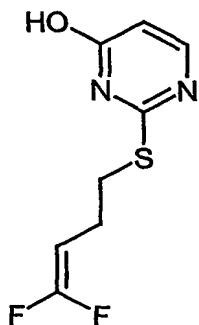
Die Bestimmung der in der Tabelle angegebenen logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C 18). Temperatur: 43°C.

(a) Eluenten für die Bestimmung im sauren Bereich: 0,1 % wässrige Phosphorsäure, Acetonitril; linearer Gradient von 10% Acetonitril bis 90 % Acetonitril - entsprechende Messergebnisse sind in Tabelle 1 mit a) markiert.

(b) Eluenten für die Bestimmung im neutralen Bereich: 0,01-molare wässrige Phosphatpuffer-Lösung, Acetonitril; linearer Gradient von 10 % Acetonitril bis 90 % Acetonitril - entsprechende Messergebnisse sind in Tabelle 1 mit b) markiert.

Die Eichung erfolgte mit unverzweigten Alkan-2-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren logP-Werte bekannt sind (Bestimmung der logP-Werte anhand der Retentionszeiten durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Alkanonen).

Die lambda-max-Werte wurden an Hand der UV-Spektren von 200 nm bis 400 nm in den Maxima der chromatographischen Signale ermittelt.

Ausgangsstoffe der Formel (II):Beispiel (II-1)Stufe 1

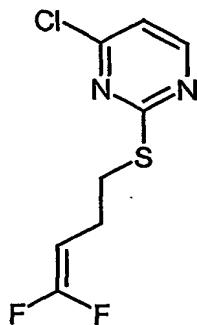
22,5 g (175 mmol) 4-Hydroxy-2-mercaptop-pyrimidin werden in 150 ml Ethanol und 150 ml Wasser suspendiert und bei Raumtemperatur (ca. 20°C) wird eine Lösung von 7,0 g Natriumhydroxid in 20 ml Ethanol und 20 ml Wasser dazu gegeben. Anschließend werden tropfenweise 33,0 g (193 mmol) 4-Brom-1,1-difluor-1-buten dazu gegeben und die Mischung wird 30 Minuten bei 60°C gerührt. Nach Abkühlen wird der Ansatz weitere 3 Stunden bei 0°C gerührt und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt. Die wässrige Phase wird mit t-Butylmethylether extrahiert, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel unter verminderter Druck sorgfältig abdestilliert. Man erhält einen gelben Feststoff (12,2 g = 32 % der Theorie als erste Fraktion des gewünschten Produktes). Die wässrige Mutterlauge wird mit Kochsalz gesättigt und viermal mit je 100 ml Essigsäure-ethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat

- 70 -

getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel unter verminderter Druck sorgfältig abdestilliert. Man erhält einen gelben Feststoff als zweite Fraktion des gewünschten Produktes. Die vereinigten Fraktionen werden aus t-Butyl-methyl-ether umkristallisiert.

Gesamt-Ausbeute: 21.1 g (51 % der Theorie) 4-Hydroxy-2-[(4,4-difluor-3-butenyl)-sulfanyl]-pyrimidin (Schmelzpunkt: 78°C).

Stufe 2



5,5 g (25,2 mmol) 4-Hydroxy-2-[(4,4-difluor-3-butenyl)-sulfanyl]-pyrimidin (= 2-[(4,4-Difluor-3-butenyl)-sulfanyl]-4-pyrimidinol) werden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) portionsweise zu 38,6 g (23,5 ml, 252 mmol) Phosphoroxychlorid gegeben und die Mischung wird 10 Minuten unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wird der Ansatz zu 3/4 am Rotationsverdampfer eingeengt, der ölige Rückstand in 50 ml Eiswasser getropft, unter Kühlung mit 2N-Natronlauge auf pH 5-6 eingestellt und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Das Produkt wird nach Abdestillieren des organischen Lösungsmittels unter verminderter Druck in Form eines gelben Öls erhalten.

Ausbeute: 5,5g (88 % der Theorie)

logP (pH 2.3): 3,3

Anwendungsbeispiele:Beispiel A**Aphis gossypii-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

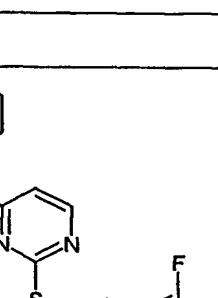
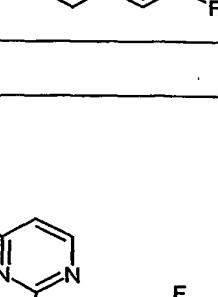
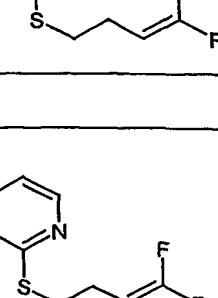
Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Baumwollblätter (*Gossypium hirsutum*), die stark von der Baumwollblattlaus (*Aphis gossypii*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der Tabelle A hervor.

Tabelle A
pflanzenschädigende Insekten
Aphis gossipii-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6d
		
(2)	500	99
		
(7)	500	98
		
(8)	500	99
		
(26)	500	95

Beispiel B**Heliothis armigera-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Sojatriebe (*Glycine max*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit *Heliothis armigera*-Raupen besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der Tabelle B hervor.

Tabelle B
pflanzenschädigende Insekten
Heliothis armigera-Test

Beispiel C**Meloidogyne-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Gefäße werden mit Sand, Wirkstofflösung, *Meloidogyne incognita*-Ei-Larven-Suspension und Salatsamen gefüllt. Die Salatsamen keimen und die Pflänzchen entwickeln sich. An den Wurzeln entwickeln sich die Gallen.

Nach der gewünschten Zeit wird die nematizide Wirkung an Hand der Gallenbildung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass keine Gallen gefunden wurden; 0 % bedeutet, dass die Zahl der Gallen an den behandelten Pflanzen der der unbehandelten Kontrolle entspricht.

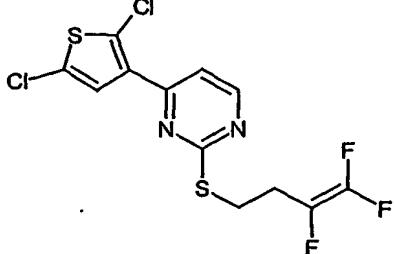
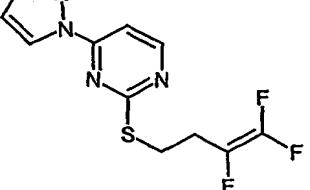
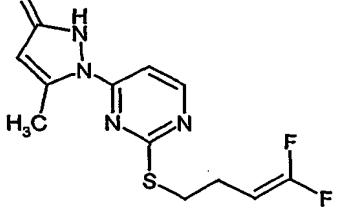
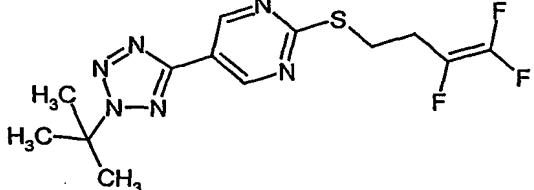
Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen unter anderem aus der Tabelle C hervor. Auch die Verbindungen mit der Beispiel-Nummer 82, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124 und 125 erzielen im oben beschriebenen Test bei einer Konzentration von 20 ppm eine 100 %ige Abtötung.

Tabelle C
pflanzenschädigende Nematoden
Meloidogyne-Test

- 77 -

- 78 -

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 14d
(28)	20	100
(57)	20	100
(60)	20	100
(62)	20	100

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 14d
		
(64)	20	100
		
(22)	20	100
		
(39)	20	100
		
(67)	20	100

- 80 -

Beispiel D

Myzus-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

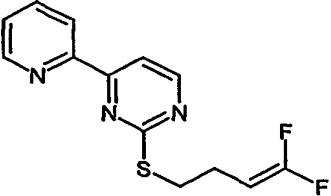
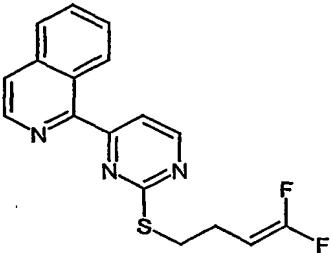
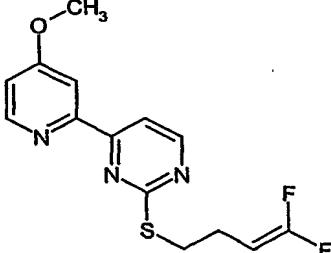
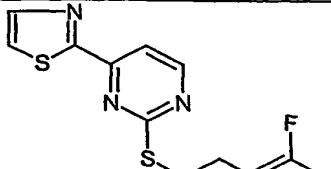
Kohlblätter (*Brassica oleracea*), die stark von der Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der Tabelle D hervor.

- 81 -

Tabelle D
 pflanzenschädigende Insekten
Myzus-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6d
		
(2)	500	100
		
(7)	500	100
		
(8)	500	95
		
(11)	500	95

Beispiel E**Phaedon-Larven-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

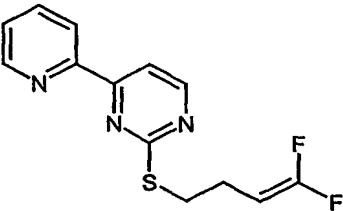
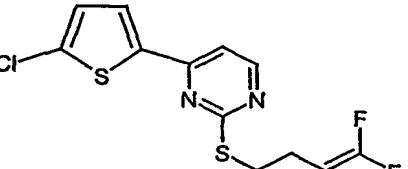
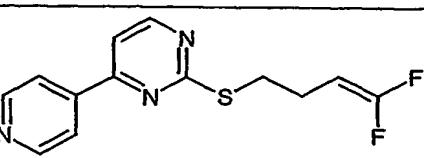
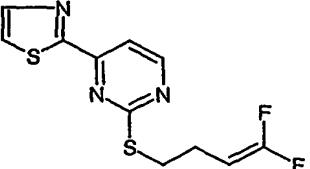
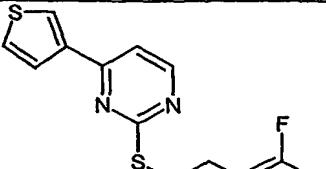
Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichblattkäfers (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurden.

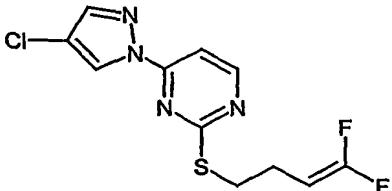
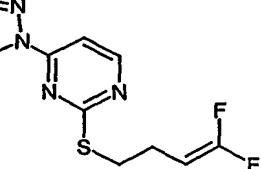
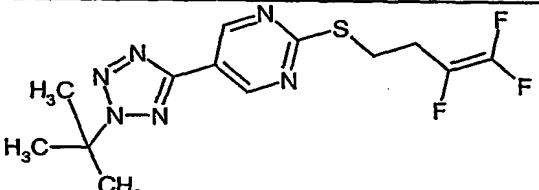
Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der Tabelle E hervor.

- 84 -

Tabelle E
 pflanzenschädigende Insekten
 Phaedon-Larven-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7d
		
(2)	500	100
		
(3)	500	100
		
(10)	500	100
		
(11)	500	95
		
(59)	500	100

- 85 -

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7d
		
(24)	500	100
		
(1)	500	100
		
(67)	500	100

Beispiel F**Plutella-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

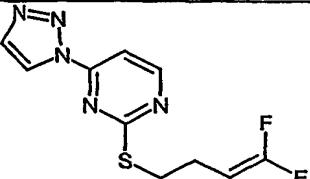
Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella xylostella*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der Tabelle F hervor.

Tabelle F
 pflanzenschädigende Insekten
 Plutella-Test

- 88 -

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7d
		
(25)	500	100

Beispiel G**Spodoptera frugiperda-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

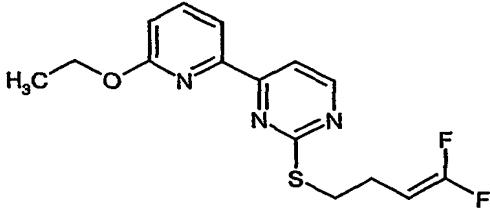
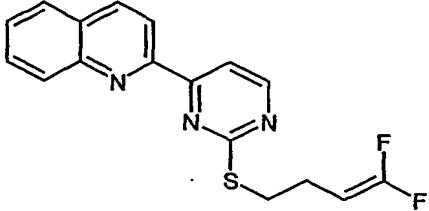
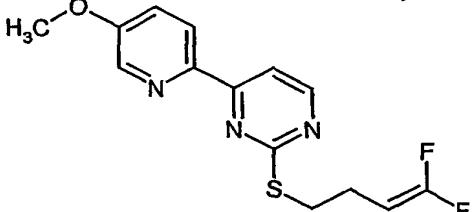
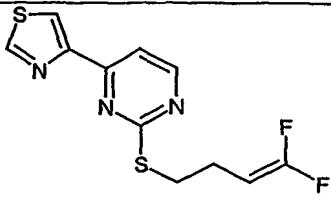
Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (*Spodoptera frugiperda*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

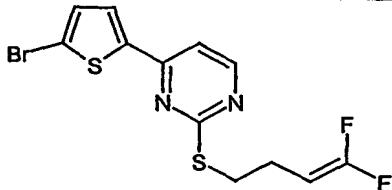
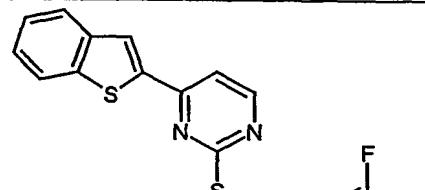
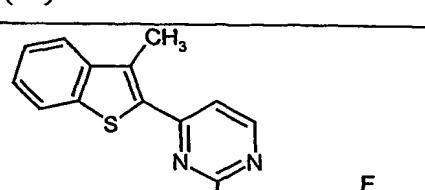
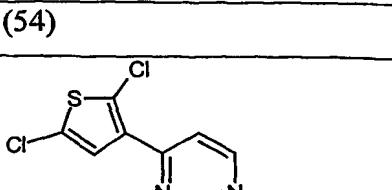
Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der Tabelle G hervor.

- 90 -

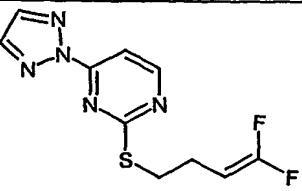
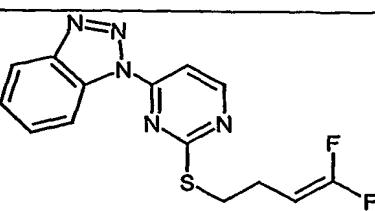
Tabelle G
 pflanzenschädigende Insekten
Spodoptera frugiperda -Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7d
		
(20)	500	100
		
(31)	500	100
		
(50)	500	100
		
(48)	500	100

- 91 -

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7d
		
(51)	500	100
		
(52)	500	100
		
(53)	500	100
		
(54)	500	100
		
(63)	500	100

- 92 -

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7d
		
(26)	500	100
		
(40)	500	100

Beispiel H**Tetranychus-Test (OP-resistant/Tauchbehandlung)**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

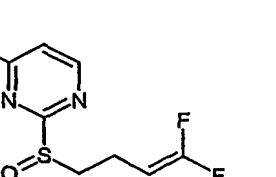
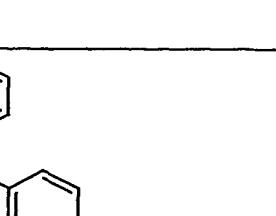
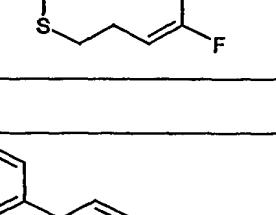
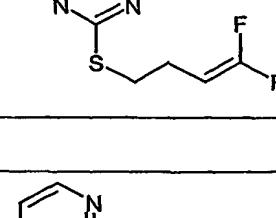
Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Stadien der Gemeinen Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

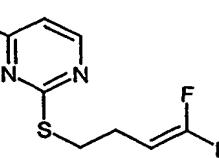
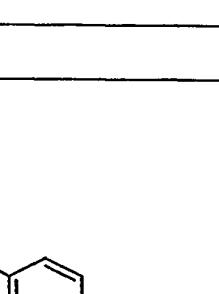
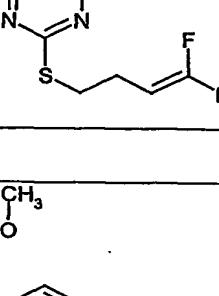
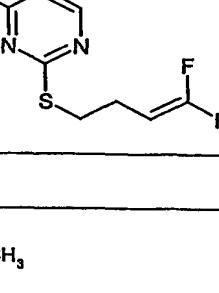
Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der Tabelle H hervor.

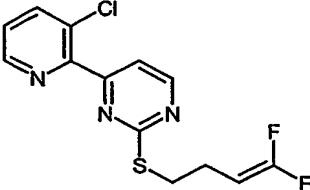
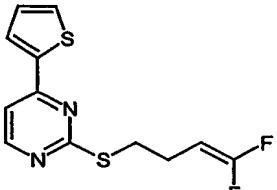
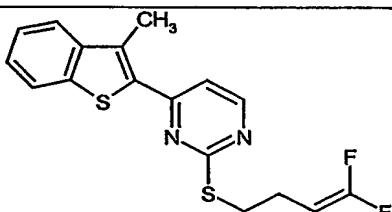
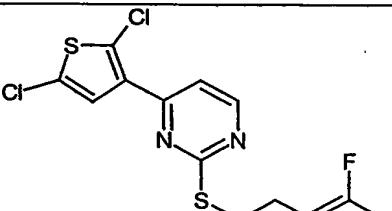
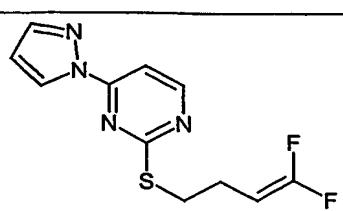
Tabelle H
pflanzenschädigende Milben

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7d
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100

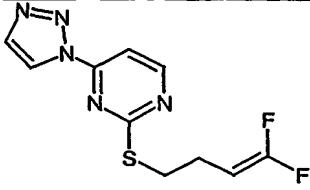
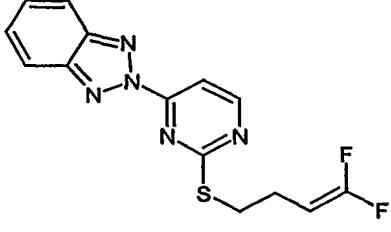
- 95 -

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7d
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100

- 96 -

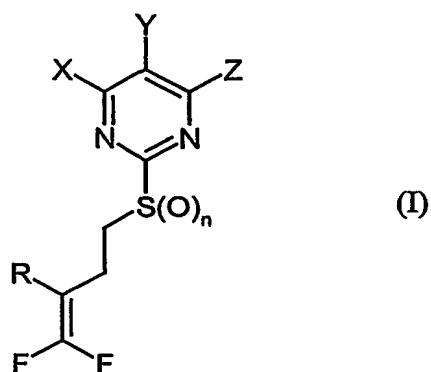
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7d
		
(43)	100	99
		
(27)	100	100
		
(54)	100	100
		
(63)	100	100
		
(1)	100	100

- 97 -

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7d
 (25)	100	100
 (42)	100	99

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)



worin

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

R für Wasserstoff oder Fluor steht,

X, Y und Z unabhängig voneinander

für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Hydroxy, Cyanato, Thiocyanato, Halogen,

für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfonyloxy, Alkylamino, Alkylaminocarbonyl, Alkoxycarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen,

- 99 -

für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl, Alkenyloxy, Alkenyloxycarbonyl, Alkinyl, Alkinyloxy oder Alkinyloxycarbonyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkenyl- oder Alkinylgruppen,

für Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkyl- oder Cycloalkenylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil,

für Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Pyridyl, Furyl oder Thienyl, welche jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert sind, oder

gemeinsam für eine Benzo-Gruppierung oder für Alkylen oder Alkenylen mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen stehen, wobei die Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Stickstoffatome oder 1 bis 2 (nicht direkt benachbarte) Sauerstoffatome unterbrochen sein kann und der dadurch gebildete Ring wiederum gegebenenfalls durch Halogen oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist,

und zumindest einer der Reste X, Y oder Z

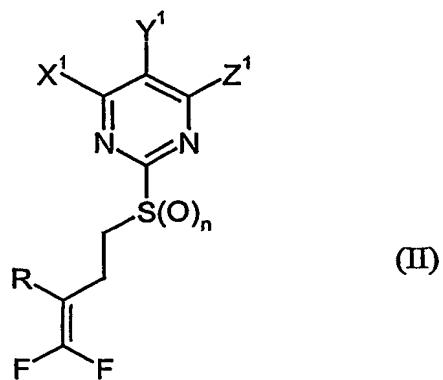
für eine gesättigte oder ungesättigte, monocyclische oder bicyclische Heterocyclyl-Gruppierung mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen und mit bis zu 5 Stickstoffatomen und/oder einem Sauerstoff- oder Schwefelatom steht, welche gegebenenfalls zusätzlich eine oder zwei Oxo-Gruppierungen (C=O), eine Thioxo-Gruppierung (C=S), eine -SO-Gruppierung oder eine -SO₂-Gruppierung enthält, und welche gegebenenfalls bis zu 4 Substituenten aus der folgenden Aufzählung enthält:

- 100 -

Nitro; Amino; Cyano; Carboxy; Carbamoyl; Thiocarbamoyl; Hydroxy; Halogen; jeweils gegebenenfalls Cyano, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxy carbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfonyloxy, Alkylamino, Alkylaminocarbonyl, Alkoxy carbonyl amino, Alkylsulfonyl amino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen; jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl, Alkenyloxy, Alkenyloxycarbonyl, Alkynyl, Alkinyloxy oder Alkinyloxy carbonyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkenyl- oder Alkynylgruppen; Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkyl- oder Cycloalkenylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil; Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Phenylthio, Pyridyl, Furyl oder Thienyl, welche jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio oder C₁-C₄-Alkoxy carbonyl substituiert sind.

2. Verfahren zum Herstellen von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

(a) Verbindungen der Formel (II),



worin

n und R die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

X^1 , Y^1 und Z^1 die jeweils in Anspruch 1 für die entsprechenden Reste X, Y und Z angegebenen Bedeutungen haben, jedoch in keinem Fall für eine Heterocyclyl-Gruppierung stehen,

und mindestens einer der Reste X^1 , Y^1 oder Z^1 für Halogen steht,

mit Heterocyclen der Formel (IIIa), (IIIb) oder (IIIc)

$H-X^2$ (IIIa), $H-Y^2$ (IIIb), $H-Z^2$ (IIIc)

worin

X^2 , Y^2 und Z^2 für eine gesättigte oder ungesättigte, monocyclische oder bicyclische Heterocyclyl-Gruppierung mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen und mit bis zu 5 Stickstoffatomen und/oder einem Sauerstoff- oder Schwefelatom steht, welche gegebenenfalls zusätzlich eine Oxo-Gruppierung ($C=O$), eine Thioxo-Gruppierung ($C=S$), eine $-SO$ -Gruppierung oder eine $-SO_2$ -Gruppierung enthält, und welche gegebenenfalls bis zu 4 Substituenten aus der folgenden Aufzählung enthält:

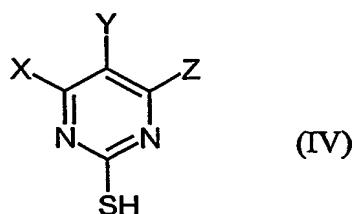
Nitro; Amino; Cyano; Carboxy; Carbamoyl; Thiocarbamoyl; Hydroxy; Halogen; jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1-C_6 -Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkyl-carbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfonyloxy, Alkylamino, Alkylaminocarbonyl, Alkoxycarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Dialkylamino, Di-alkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1

bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen; jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl, Alkenyloxy, Alkenyloxycarbonyl, Alkanyl, Alkinyloxy oder Alkinyloxycarbonyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkenyl- oder Alkinylgruppen; Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkyl- oder Cycloalkenyl-gruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Phenylthio, Pyridyl, Furyl oder Thienyl, welche jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₂-Alkylenedioxy oder C₁-C₂-Haloalkylenedioxy substituiert sind,

gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel umsetzt,

oder wenn man

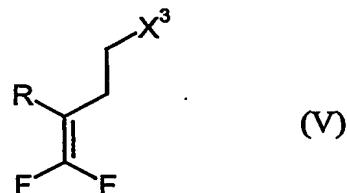
(b) Verbindungen der Formel (IV),



worin

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

mit Verbindungen der Formel (V),



worin

R die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat und

X³ für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel und
gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel
umsetzt,

und gegebenenfalls die gemäß Verfahren (a) oder (b) erhaltenen Verbindungen der Formel (I) auf übliche Weise in andere Verbindungen der Formel (I) gemäß der obigen Definition umwandelt.

3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass

n für die Zahlen 0 oder 2 steht,

R für Wasserstoff oder Fluor steht und

X, Y und Z unabhängig voneinander

für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Hydroxy, Cyanato, Thiocyanato, Halogen,

für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkyl-carbonyl, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfonyloxy, Alkylamino, Alkylaminocarbonyl, Alkoxycarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Alkenyl, Alkenyloxy, Alkenyloxycarbonyl, Alkanyl, Alkinyloxy oder Alkinyloxycarbonyl mit jeweils 2 bis 5 Kohlenstoffatomen in den Alkenyl- oder Alkinylgruppen,

für Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkyl- oder Cycloalkenyl-gruppe und gegebenenfalls 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder

für Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Pyridyl, Furyl oder Thienyl, welche jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio (wobei jeweils Halogen bevorzugt für Fluor oder Chlor steht) oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert sind, oder

gemeinsam für eine Benzo-Gruppierung oder für Alkylen oder Alkenylen mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen stehen, wobei die Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Stickstoffatome oder 1 bis 2 (nicht direkt benachbarte) Sauerstoffatome unterbrochen sein kann und der dadurch

gebildete Ring wiederum gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen substituiert ist, und wobei

zumindest einer der Reste X, Y oder Z für eine gesättigte oder ungesättigte, monocyclische oder bicyclische Heterocycl-Gruppierung mit 4, 6, 9 oder 10 Kohlenstoffatomen und bis zu 4 Stickstoffatomen und/oder einem Sauerstoff- oder Schwefelatom steht, welche gegebenenfalls zusätzlich eine oder zwei Oxo-Gruppierungen (C=O), eine Thioxo-Gruppierung (C=S), eine -SO-Gruppierung oder eine -SO₂-Gruppierung enthält, und welche gegebenenfalls bis zu 3 Substituenten aus der folgenden Aufzählung enthält:

Nitro; Amino; Cyano; Carboxy; Carbamoyl; Thiocarbamoyl; Hydroxy; Halogen; jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkyl-carbonyl, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfonyloxy, Alkylamino, Alkylaminocarbonyl, Alkoxy-carbonylamino, Alkylsulfonylamino, Dialkylamino, Dialkylamino-carbonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen; jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl, Alkenyloxy, Alkenyloxycarbonyl, Alkinyl, Alkinyloxy oder Alkinyloxycarbonyl mit jeweils 2 bis 5 Kohlenstoffatomen in den Alkenyl- oder Alkinylgruppen; Cycloalkyl, Cyclo-alkenyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkyl- oder Cycloalkenyl-gruppe und gegebenenfalls 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Phenylthio, Pyridyl, Furyl oder Thienyl, welche jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogen-alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio (wobei jeweils

Halogen bevorzugt für Fluor oder Chlor steht), C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Methylendioxy oder Difluormethylendioxy substituiert sind.

4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

n für 0 steht und

X, Y und Z unabhängig voneinander

für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Hydroxy, Cyanato, Thiocyanato, Fluor, Chlor, Brom,

für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, n- oder i-Propylsulfonyloxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, n- oder i-Propylaminocarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butylaminocarbonyl, Methoxycarbonylamino, Ethoxycarbonylamino, n- oder i-Propoxycarbonylamino, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonylamino, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, n- oder i-Propylsulfonylamino, n-, i-, s- oder t-Butylsulfonylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Di-n-propylamino, Di-i-propyl-amino, Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propenyloxy, Butenyloxy, Propenyloxy-carbonyl, Butenyloxycarbonyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Propinyl-oxy, Butinyloxy, Propinyloxycarbonyl oder Butinyloxycarbonyl,

für Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, oder

für Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Pyridyl, Furyl oder Thienyl, welche jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordinfluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordinfluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlordinfluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxy-carbonyl substituiert sind, oder

gemeinsam für Trimethylen, Tetramethylen, Propen-1,3-diyl oder Butadien-1,4-diyl stehen, wobei die Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Stickstoffatome oder 1 bis 2 (nicht direkt benachbarte) Sauerstoffatome unterbrochen sein kann und der dadurch gebildete Ring wiederum gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiert ist, und wobei

zumindest einer der Reste X, Y oder Z für eine gesättigte oder ungesättigte, monocyclische oder bicyclische Heterocycl-Gruppierung

aus der Reihe Furyl, Benzofuryl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Benzo-thienyl, Pyrrolyl, Indazolyl, Tetrahydroindazolyl, Oxopyrrolyl, Pyrrolinyl, Pyrrolidinyl, 2,5-Dioxo-1-aza-cyclopentyl, Pyrazolyl, Pyrazolinyl, Oxopyrazolinyl, 2-Oxo-1,3-diazacyclopentyl, Imidazolyl, Triazolyl, Benztriazolyl, Oxotriazolyl, Tetrazolyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Thiazolyl, Benzthiazolyl, Oxadiazolyl, Isoxazolyl, Thiadiazolyl, Pyridinyl, 1,4-Dihydro-4-oxo-pyridin-1-yl, Chinolinyl, Isochinolinyl, Piperidinyl, Oxopiperidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, 2-Oxo-1,3-diazacyclohexyl, Morpholinyl steht, welche gegebenenfalls bis zu 3 Substituenten aus der folgenden Aufzählung enthält:

Nitro; Amino; Cyano; Carboxy; Carbamoyl; Thiocarbamoyl; Hydroxy; Fluor; Chlor; Brom; Iod; jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, n- oder i-Propylsulfonyloxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Methylamino-carbonyl, Ethylaminocarbonyl, n- oder i-Propylaminocarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butylaminocarbonyl, Methoxycarbonylamino, Ethoxycarbonylamino, n- oder i-Propoxycarbonylamino, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonylamino, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, n- oder i-Propylsulfonylamino, n-, i-, s- oder t-Butylsulfonylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Di-n-propyl-amino, Di-i-propyl-amino, Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl, Dimethylamino-

sulfonyl oder Diethylaminosulfonyl; jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propenyloxy, Butenyloxy, Propenyloxycarbonyl, Butenyloxycarbonyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Propinyloxy, Butinyloxy, Propinyloxy-carbonyl oder Butinyloxycarbonyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Phenylthio, Pyridyl, Furyl oder Thienyl, welche jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlor-methyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Difluor-methylthio, Trifluormethylthio, Chlordifluormethylthio, Methoxy-carbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl, Methylendioxy oder Difluormethylendioxy, substituiert sind.

5. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

n, R, X, Y und Z die in Anspruch 1 als besonders bevorzugt angegebene Bedeutung haben, wobei Y vorzugsweise für Wasserstoff steht,

und wenigstens einer der Reste

X oder Z für eine gesättigte oder ungesättigte, monocyclische oder bicyclische Heterocycl-Gruppierung aus der Reihe Furyl, Benzofuryl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Benzothienyl, Pyrrolyl, Indazolyl, Tetra-

hydroindazolyl, Oxopyrrolyl, Pyrrolinyl, Pyrrolidinyl, 2,5-Dioxo-1-aza-cyclopentyl, Pyrazolyl, Pyrazolinyl, Oxopyrazolinyl, 2-Oxo-1,3-diazacyclopentyl, Imidazolyl, Triazolyl, Benztriazolyl, Oxotriazolinyl, Tetrazolyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Thiazolyl, Benzthiazolyl, Oxadiazolyl, Isoxazolyl, Thiadiazolyl, Pyridinyl, 1,4-Dihydro-4-oxo-pyridin-1-yl, Chinoliny, Isochinolinyl, Piperidinyl, Oxopiperidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, 2-Oxo-1,3-diazacyclohexyl, Morpholinyl steht, welche gegebenenfalls bis zu 3 Substituenten aus der folgenden Aufzählung enthält:

Nitro; Cyano; Carboxy; Carbamoyl; Thiocarbamoyl; Hydroxy; Fluor; Chlor; Brom; Iod; jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, n- oder i-Propylsulfonyloxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, n- oder i-Propylaminocarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butylaminocarbonyl, Methoxycarbonylamino, Ethoxycarbonylamino, n- oder i-Propoxycarbonylamino, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonylamino, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, n- oder i-Propylsulfonylamino, n-, i-, s- oder t-Butylsulfonylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Di-n-propyl-amino, Di-i-propyl-amino, Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl; jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propenyloxy, Butenyloxy,

Propenyloxycarbonyl, Butenyloxycarbonyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Propinyloxy, Butinyloxy, Propinyloxycarbonyl oder Butinylloxycarbonyl; Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Phenylthio, Pyridyl, Furyl oder Thienyl, welche jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlordifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl substituiert sind,

und wobei der gegebenenfalls verbleibende Rest X oder Z für Wasserstoff steht.

6. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

n, R, X und Z die in Anspruch 1 als besonders bevorzugt angegebenen Bedeutung haben, wobei X und Z vorzugsweise für Wasserstoff stehen, und

Y für eine gesättigte oder ungesättigte, monocyclische oder bicyclische Heterocyclyl-Gruppierung aus der Reihe Furyl, Benzofuryl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Benzothienyl, Pyrrolyl, Oxopyrrolyl, Pyrrolinyl, Pyrrolidinyl, Pyrazolyl, Pyrazolinyl, Oxopyrazolinyl, 2-Oxo-1,3-diazacyclopentyl, Triazolyl, Benztriazolyl, Oxotriazolinyl, Tetrazolyl,

Oxazolyl, Benzoxazolyl, Thiazolyl, Benzthiazolyl, Oxadiazolyl, Isoxazolyl, Thiadiazolyl, Pyridinyl, Chinolanyl, Isochinolinyl, Piperidinyl, Oxopiperidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, 2-Oxo-1,3-diazacyclohexyl, Morpholinyl steht, welche gegebenenfalls bis zu 3 Substituenten aus der folgenden Aufzählung enthält:

Nitro; Cyano; Carboxy; Carbamoyl; Thiocarbamoyl; Hydroxy; Fluor; Chlor; Brom; Iod; jeweils gegebenenfalls Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, n- oder i-Propylsulfonyloxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, n- oder i-Propylaminocarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butylaminocarbonyl, Methoxycarbonylamino, Ethoxycarbonylamino, n- oder i-Propoxy-carbonylamino, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonylamino, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, n- oder i-Propylsulfonylamino, n-, i-, s- oder t-Butylsulfonylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Di-n-propyl-amino, Di-i-propyl-amino, Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl; jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propenyloxy, Butenyloxy, Propenyloxycarbonyl, Butenyloxycarbonyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Propinyloxy, Butinyloxy, Propinyloxycarbonyl oder Butinyl-oxycarbonyl; Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl,

Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Phenylthio, Pyridyl, Furyl oder Thienyl, welche jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlordinfluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl substituiert sind.

7. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch den Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
8. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen.
9. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder Mittel gemäß Anspruch 7 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.
10. Verfahren zum Herstellen von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP 03/0881

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D401/04 C07D409/04 C07D417/04 C07D403/04 A01N43/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 506 270 A (I.C.I.) 30 September 1992 (1992-09-30) cited in the application claims; examples 42,43; table 1 -----	1-3,7-10
A	WO 94 06777 A (ZENECA) 31 March 1994 (1994-03-31) cited in the application claims; example 4; table 1 -----	1-3,7-10

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

9 January 2004

Date of mailing of the International search report

03/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Francois, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/08881

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 506270	A 30-09-1992	AU 1374892 A		02-11-1992
		BR 9204822 A		13-07-1993
		CA 2082508 A1		29-09-1992
		CZ 9203522 A3		17-03-1993
		EP 0506270 A1		30-09-1992
		EP 0533870 A1		31-03-1993
		WO 9217457 A1		15-10-1992
		HU 62760 A2		28-06-1993
		JP 5507726 T		04-11-1993
		MX 9201424 A1		01-10-1992
		OA 9718 A		30-08-1993
		US 5246938 A		21-09-1993
		ZW 3392 A1		28-10-1992
-----	-----	-----	-----	-----
WO 9406777	A 31-03-1994	AT 151757 T		15-05-1997
		AU 4977793 A		12-04-1994
		CN 1098718 A ,B		15-02-1995
		DE 69309941 D1		22-05-1997
		DE 69309941 T2		04-09-1997
		DK 660827 T3		27-10-1997
		EP 0660827 A1		05-07-1995
		ES 2100706 T3		16-06-1997
		WO 9406777 A1		31-03-1994
		GB 2270688 A		23-03-1994
		JP 8503932 T		30-04-1996
		MX 9305570 A1		31-03-1994
		TR 27040 A		10-10-1994
		US 5684011 A		04-11-1997
		ZA 9306708 A		19-05-1994
-----	-----	-----	-----	-----

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Patentzeichen
PCT/EP 03/08881A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D401/04 C07D409/04 C07D417/04 C07D403/04 A01N43/54

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 506 270 A (I.C.I.) 30. September 1992 (1992-09-30) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele 42,43; Tabelle 1 ---	1-3,7-10
A	WO 94 06777 A (ZENECA) 31. März 1994 (1994-03-31) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiel 4; Tabelle 1 ---	1-3,7-10

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- °° "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- °° "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- °° "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- °° "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- °° "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- °° "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- °° "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- °° "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- °° "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

9. Januar 2004

03/02/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Francois, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Patentzeichen
PCT/EP 03/0881

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 506270	A 30-09-1992	AU 1374892 A		02-11-1992
		BR 9204822 A		13-07-1993
		CA 2082508 A1		29-09-1992
		CZ 9203522 A3		17-03-1993
		EP 0506270 A1		30-09-1992
		EP 0533870 A1		31-03-1993
		WO 9217457 A1		15-10-1992
		HU 62760 A2		28-06-1993
		JP 5507726 T		04-11-1993
		MX 9201424 A1		01-10-1992
		OA 9718 A		30-08-1993
		US 5246938 A		21-09-1993
		ZW 3392 A1		28-10-1992
-----	-----	-----	-----	-----
WO 9406777	A 31-03-1994	AT 151757 T		15-05-1997
		AU 4977793 A		12-04-1994
		CN 1098718 A , B		15-02-1995
		DE 69309941 D1		22-05-1997
		DE 69309941 T2		04-09-1997
		DK 660827 T3		27-10-1997
		EP 0660827 A1		05-07-1995
		ES 2100706 T3		16-06-1997
		WO 9406777 A1		31-03-1994
		GB 2270688 A		23-03-1994
		JP 8503932 T		30-04-1996
		MX 9305570 A1		31-03-1994
		TR 27040 A		10-10-1994
		US 5684011 A		04-11-1997
		ZA 9306708 A		19-05-1994
-----	-----	-----	-----	-----